

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 7 3 6 1 1

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 73611

(43) 【公開日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 3 月 1 9 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) March 19 day

(54) 【発明の名称】 ポリエステル成形物の製造方法およびポリエステル成形物

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD AND POLYESTER MOLDED ARTICLE OF POLYESTER MOLDED ARTICLE

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 5/00 CFD

C08J 5/00 CFD

B29C 45/00 8823-4F

B29C 45/00 882 3- 4F

C08G 63/16 NMD

C08G 63/16 NMD

// B29K 67: 00

// B29K 67: 00

B29L 22: 00

B29L 22: 00

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 7

[Number of Claims] 7

【出願形態】 O L

[Form of Application] OL

【全頁数】 1 1

[Number of Pages in Document] 11

(21) 【出願番号】 特願平 6 - 2 1 5 8 5 3

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 6 - 21 5853

(22) 【出願日】 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 9 月 9 日

(22) [Application Date] 1994 (1994) September 9 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 5 8 8 7

[Applicant Code] 000005887

【氏名又は名称】 三井石油化学工業株式会社

[Name] MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037)

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 高 橋 浩 二

[Name] Takahashi Koji

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho

号 三井石油化学工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 秦 功 夫

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井石油化学工業株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】 ジカルボン酸と、ジヒドロキシ化合物とを液相重縮合させてポリエステル (a) を製造する工程と、前記 (a) を固相重縮合して、極限粘度が 0.5~1.4dl/g の範囲にあるポリエステル (b) を製造する工程と、前記 (b) を水に浸漬または水蒸気に接触させてポリエステル (c) を製造する工程と、前記 (c) を乾燥した後、不活性ガス雰囲気中で溶融して射出成形する工程とを含み、得られる成形物のホルムアルデヒド含有量を 1.50ppm 以下とするとともに、アセトアルデヒド含有量を 10ppm 以下とするポリエステル成形物の製造方法。前記方法により得られたボトル形成用プリフォーム、ボトルなどの成形物。

【効果】 ホルムアルデヒド含有量およびアセトアルデヒド含有量が極めて少ないポリエステルが得られ、かつ、射出成形時に金型汚れの量が極めて少ない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) テレフタル酸を含むジカルボン酸またはそのエステル誘導体と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体とを、重縮合触媒の存在下に液相重縮合させてポリエステル (a) を製造する液相重縮合工程と、(C) 前記ポリエステル (a) を、融点以下の温度に加熱して、o-クロロフェノール中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が 0.5~1.4 dl/g の範囲にあるポリエステル (b) を製造する固相重縮合工程と、(D-1) 前記ポリエステル (b) を室温~150℃の水に、1分~20時間浸漬させてポリエステル (c) を製造する水処理工程、または (D-2) 前記ポリエステル (b) を室温~230℃の水蒸気に、1分~20時間接触させてポリエステル (c) を製造する水蒸気処理工程と、(E) 前記ポリエステル (c) を乾燥する乾燥工程と、(F) 前記乾燥工程を経たポリエステル (c) を不活性ガス雰囲気中で溶融して射出成形す

Waki 6-Chome 1-2 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(72) [Inventor]

[Name] Qin Isao husband

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2 Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Liquid phase condensation polymerization doing dicarboxylic acid and dihydroxy compound, step which produces the polyester (a). solid phase condensation polymerization doing aforementioned (a), step which produces the polyester (b) where intrinsic viscosity is a range of 0.5 to 1.4 dl/g. Aforementioned (b) contacting dipping or water vapor in the water, step which produces polyester (c). After drying aforementioned (c), melting in inert gas atmosphere, including step which injection molding it does, as it designates formaldehyde content of molded article which is acquired as 1.50 ppm or less, the manufacturing method of polyester molded article which designates acetaldehyde content as 10 ppm or less. bottle forming preform and bottle or other molded article which are acquired with aforementioned method.

[Effect(s)] Polyester where formaldehyde content and acetaldehyde content quite are little is acquired, at same time, quantity of mold fouling quite is small at time of injection molding.

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Dicarboxylic acid which includes terephthalic acid or ester derivative and dihydroxy compound which includes ethyleneglycol or liquid phase condensation polymerization doing ester derivative, under existing of the condensation catalyst, liquid phase condensation polymerization step which produces polyester (a). Heating (C) aforementioned polyester (a), to temperature of melting point or lower, the solid phase condensation polymerization step which produces polyester (b) where intrinsic viscosity  $[\eta]$  which is measured in the o-chlorophenol is a range of 0.5 to 1.4 dl/g. In water of room temperature to 150 °C, 1 min to 20 hour soaking (D-1) aforementioned polyester (b), water treatment step which produces polyester (c). Or (D-2) aforementioned polyester (b) 1 min to 20 hour contacting water vapor of the room temperature to 230 °C, steam treatment step which produces polyester (c). Melting polyester (c) which passes drying process

る成形工程とを含み得られるポリエステル成形物のホルムアルデヒド含有率を1.5 ppm以下とするとともに、アセトアルデヒド含有率を10.0 ppm以下とすることを特徴とするポリエステル成形物の製造方法。

【請求項2】 (A) テレフタル酸を含むジカルボン酸またはそのエステル誘導体と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体とを、重縮合触媒の存在下に液相重縮合させてポリエステル (a) を製造する液相重縮合工程と、 (B) 前記ポリエステル (a) を、不活性ガス雰囲気中で昇温結晶化温度 ( $T_{c1}$ ) 以上で、かつ融点未満の温度に1~30分間保つ予備結晶化工程と、 (C) 前記予備結晶化工程を経たポリエステル (a) を、不活性ガス雰囲気中で融点以下の温度に加熱してo-クロロフェノール中で測定される極限粘度  $[\eta]$  が0.5~1.4 dl/g の範囲にあるポリエステル (b) を製造する固相重縮合工程と、 (D-1) 前記ポリエステル (b) を室温~150°Cの水に、1分~20時間浸漬させてポリエステル (c) を製造する水処理工程、または (D-2) 前記ポリエステル (b) を室温~230°Cの水蒸気に、1分~20時間接触させてポリエステル (c) を製造する水蒸気処理工程と、 (E) 前記ポリエステル (c) を乾燥する乾燥工程と、 (F) 前記乾燥工程を経たポリエステル (c) を不活性ガス雰囲気中で溶融して射出成形する成形工程とを含み得られるポリエステル成形物のホルムアルデヒド含有率を1.5 ppm以下とするとともに、アセトアルデヒド含有率を10.0 ppm以下とすることを特徴とするポリエステル成形物の製造方法。

【請求項3】 前記ジカルボン酸中のイソフタル酸の含有率が0~10モル%、ナフタレンジカルボン酸の含有率が0~10モル%の範囲にあり、前記ジヒドロキシ化合物中のジエチレングリコールの含有率が0~10モル%、シクロヘキサンジメタノールの含有率が0~10モル%の範囲にある請求項1または2に記載のポリエステル成形物の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の製造方法により得られることを特徴とするポリエステル成形物。

【請求項5】 ホルムアルデヒド含有率が1.5 ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率が10.0 ppm以下であることを特徴とするポリエステル成形物。

and (F) aforementioned drying process which dry (E) aforementioned polyester (c) in inert gas atmosphere, as it includes molding step which injection molding is done and it designates formaldehyde content of polyester molded article which is acquired as 1.5 ppm or less, manufacturing method of polyester molded article which designates acetaldehyde content as 10.0 ppm or less and densely makes feature.

[Claim 2] (A) Dicarboxylic acid which includes terephthalic acid or ester derivative and dihydroxy compound which includes ethyleneglycol or liquid phase condensation polymerization doing ester derivative, under existing of the condensation catalyst, liquid phase condensation polymerization step which produces polyester (a). (B) aforementioned polyester (a), with inert gas atmosphere above crystallization temperature on heating ( $T_{c1}$ ), at the same time in temperature under melting point 1 to 30-minute heating polyester (a) which passes preparatory crystallization process and (C) aforementioned preparatory crystallization process which are maintained, to temperature of melting point or lower under inert gas atmosphere, solid phase condensation polymerization step which produces polyester (b) where intrinsic viscosity  $[\eta]$  which is measured in o-chlorophenol is range of 0.5 to 1.4 dl/g. In water of room temperature to 150 °C, 1 min to 20 hour soaking (D-1) aforementioned polyester (b), water treatment step which produces polyester (c). Or (D-2) aforementioned polyester (b) 1 min to 20 hour contacting water vapor of the room temperature to 230 °C, steam treatment step which produces polyester (c). Melting polyester (c) which passes drying process and (F) aforementioned drying process which dry (E) aforementioned polyester (c) in inert gas atmosphere, as it includes molding step which injection molding is done and it designates formaldehyde content of polyester molded article which is acquired as 1.5 ppm or less, manufacturing method of polyester molded article which designates acetaldehyde content as 10.0 ppm or less and densely makes feature.

[Claim 3] Manufacturing method of polyester molded article which is stated in Claim 1 or 2 where content of the isophthalic acid in aforementioned dicarboxylic acid content of 0 to 10 mole% and the naphthalenedicarboxylic acid is a range of 0 to 10 mole%, content of diethylene glycol in the aforementioned dihydroxy compound has content of 0 to 10 mole% and cyclohexane dimethanol in range of 0 to 10 mole%.

[Claim 4] It is acquired by manufacturing method which is stated in Claim 1 or 2 polyester molded article which densely is made feature.

[Claim 5] Formaldehyde content being 1.5 ppm or less, acetaldehyde content is 10.0 ppm or less and polyester molded article which densely is made feature.

【請求項6】 前記成形物がボトル形成用プリフォームである請求項4または5に記載のポリエステル成形物。

【請求項7】 前記成形物がボトルである請求項4または5に記載のポリエステル成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、ポリエステル成形物の製造方法およびポリエステル成形物に関し、さらに詳しくは、食品包装用などの用途に好適に用いられるポリエステル成形物が得られるポリエステル成形物の製造方法およびポリエステル成形物に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステルを二軸延伸成形して得られるボトルは、透明性、機械的強度、耐熱性およびガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器（PETボトル）として広く用いられている。

【0003】 このようなポリエステルは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジヒドロキシ化合物またはそのエステル形成性誘導体とを液相重縮合し、次いで固相重縮合することによって得ることができる。そして得られたポリエステルは、種々の成形方法により各種成形物、たとえばボトル、シートなどに成形されるのが一般的である。しかしながら、このような製造方法で得られる従来公知のポリエステル成形物には、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドが含まれている。たとえば成形物がボトルである場合、このようなボトルを使用すると、充填される内容物の味覚が低下することがあった。このため成形物を形成するポリエステル中のホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有率はできる限り低いことが望ましい。

【0004】 また、ポリエステルから成形物、たとえばプリフォームを成形する場合、上述のような方法により製造されたポリエステルの射出成形機などの成形機に供給して、中空形成体用プリフォームを成形し、さらに口部を結晶化するのが一般的である。しかしながら、上述のような製造方法で得られるポリエステルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、この環状三量体などのオリゴマー類が射出成形時に金型のガス抜き部分などに付着して射出成形金型の汚れが発生していた。

[Claim 6] Polyester molded article which is stated in Claim 4 or 5 where aforementioned molded article is bottle forming preform

[Claim 7] Polyester molded article which is stated in Claim 4 or 5 where aforementioned molded article is bottle.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological field of invention] This invention regards manufacturing method and polyester molded article of polyester molded article, furthermore as for details, it is a manufacturing method of polyester molded article where polyester molded article which is used for ideal for food packaging or other application is acquired and something regarding polyester molded article.

[0002]

[Technological background of invention] Polyethylene terephthalate or other saturated polyester biaxial stretching forming, bottle which is acquired, is superior in transparency, mechanical strength, heat resistance and gas barrier property is used widely as the juice, chilled beverage and container (PET bottle) for carbonated beverage or other beverage filling.

[0003] dicarboxylic acid or ester-forming derivative and dihydroxy compound or ester-forming derivative liquid phase condensation polymerization it does this kind of polyester, it can acquire by fact that solid phase condensation polymerization it does next. And as for polyester which is acquired, various molded article, it is general with various molding method to form in for example bottle and sheet etc. But, formaldehyde and acetaldehyde are included in polyester molded article of prior public knowledge which is acquired with this kind of manufacturing method. When for example molded article is bottle, when this kind of bottle is used, the flavor of contents which is filled decreases had densely. Because of this formaldehyde content and acetaldehyde content in polyester which forms the molded article are as low as possible, it is desirable densely.

[0004] In addition, when molded article and for example preform it forms from polyester, supplying polyester which is produced by method an above-mentioned way to injection molding machine or other molding machine, preform for hollow molding it forms, furthermore the crystallization opening it is general to do. But, cyclic trimer or other oligomers to be included by polyester which is acquired with the manufacturing method an above-mentioned way, this cyclic trimer or other oligomers at time of injection molding depositing in degassing

射出成形時の金型汚れは、得られるプリフォームの口部未充填による口部最上部のひけの原因となり、もしプリフォームが口部未充填になるとプリフォームは廃棄しなければならない。このため従来公知のポリエステルを用いてプリフォームなどの成形物を射出成形する際には、射出金型に付着した汚れ物を頻繁に除去しなければならず、プリフォームの生産性が低下するという問題があった。

## 【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、ホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有量が極めて低いポリエステル成形物が得られ、かつ、成形時に射出成形用金型の金型汚れが少ないポリエステル成形物の製造方法を提供することを目的とするとともに、ホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有量が極めて低いポリエステル成形物を提供することを目的としている。

## 【0006】

【発明の概要】本発明に係るポリエステル成形物の製造方法は、(A) テレフタル酸を含むジカルボン酸またはそのエステル誘導体と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体とを、重縮合触媒の存在下に液相重縮合させてポリエステル(a)を製造する液相重縮合工程と、(C) 前記ポリエステル(a)を、融点以下の温度に加熱して、o-クロロフェノール中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.4 dl/gの範囲にあるポリエステル(b)を製造する固相重縮合工程と、(D-1) 前記ポリエステル(b)を室温～150℃の水に、1分～20時間浸漬させてポリエステル(c)を製造する水処理工程、または(D-2) 前記ポリエステル(b)を室温～230℃の水蒸気に、1分～20時間接触させてポリエステル(c)を製造する水蒸気処理工程と、(E) 前記ポリエステル(c)を乾燥する乾燥工程と、(F) 前記乾燥工程を経たポリエステル(c)を不活性ガス雰囲気中で溶融して射出成形する成形工程とを含み得られるポリエステル成形物のホルムアルデヒド含有率を1.5 ppm以下とするとともに、アセトアルデヒド含有率を10.0 ppm以下とすることを特徴としている。

【0007】液相重縮合工程(A)で得られたポリエステル(a)は、固相重縮合するに先立って、該ポリエステル(a)を昇温結晶化温度( $T_c$ )以上で、かつ融点

portion etc of mold, soiling of injection molding mold occurred. If mold fouling at time of injection molding becomes cause of the sink mark of opening uppermost part with opening unfilled of preform which is acquired, the preform becomes opening unfilled, you must abolish preform. Because of this when injection molding doing preform or other molded article making use of polyester of prior public knowledge, foulant which deposits in injection mold must be removed in the frequent, there was a problem that productivity of preform decreases.

## 【0005】

[Objective of invention] As for this invention, as description above considering to Prior Art, being something which it is possible, as polyester molded article where formaldehyde content and the acetaldehyde content quite are low is acquired, at same time, when forming the manufacturing method of polyester molded article where mold fouling of mold for injection molding is little is offered densely makes objective, polyester molded article where formaldehyde content and acetaldehyde content quite are low is offered does objective densely.

## 【0006】

[Summary of invention] As for manufacturing method of polyester molded article which relates to this invention, dicarboxylic acid which includes (A) terephthalic acid or ester derivative and dihydroxy compound which includes the ethyleneglycol or liquid phase condensation polymerization doing ester derivative, under existing of condensation catalyst, the liquid phase condensation polymerization step which produces polyester (a). Heating (C) aforementioned polyester (a), to temperature of melting point or lower, the solid phase condensation polymerization step which produces polyester (b) where intrinsic viscosity  $[\eta]$  which is measured in the o-chlorophenol is a range of 0.5 to 1.4 dl/g. In water of room temperature to 150℃, 1 min to 20 hour soaking (D-1) aforementioned polyester (b), water treatment step which produces polyester (c). Or (D-2) aforementioned polyester (b) 1 min to 20 hour contacting water vapor of the room temperature to 230℃, steam treatment step which produces polyester (c). Melting polyester (c) which passes drying process and (F) aforementioned drying process which dry (E) aforementioned polyester (c) in inert gas atmosphere, as it includes molding step which injection molding is done and it designates formaldehyde content of polyester molded article which is acquired as 1.5 ppm or less, acetaldehyde content is designated as 10.0 ppm or less, densely it has made feature.

【0007】Polyester (a) which is acquired with liquid phase condensation polymerization step (A), solid phase condensation polymerization it does preceding, said polyester (a) above

未満の温度に1～30分間保つ予備結晶化工程(B)を行ってもよい。

【0008】本発明では、前記ジカルボン酸中のイソフタル酸の含有率が0～10モル%、ナフタレンジカルボン酸の含有率が0～10モル%であり、前記ジヒドロキシ化合物中のジエチレングリコールの含有率が0～10モル%、シクロヘキサジメタノールの含有率が0～10モル%であることが好ましい。

【0009】本発明の製造方法によると、厚さ4mm、直径100mmの円盤を、設定温度290℃、金型温度10℃で200枚成形したときの金型汚れの量は、通常50μg以下である。

【0010】本発明に係るポリエステル成形物は、o-クロロフェノール中で測定される極限粘度[η]が0.5～1.4dl/gの範囲にあり、ホルムアルデヒド含有率が1.5ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率が10.0ppm以下であることを特徴としている。

【0011】本発明のポリエステル成形物は、ボトル形成用プリフォーム、ボトルなどであることが好ましい。

【0012】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリエステル成形物の製造方法およびポリエステル成形物について具体的に説明する。

【0013】本発明に係るポリエステル成形物の製造方法は、(A)テレフタル酸を含むジカルボン酸またはそのエステル誘導体と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体とを、重縮合触媒の存在下に液相重縮合させてポリエステル(a)を製造する液相重縮合工程と、(C)前記ポリエステル(a)を、融点以下の温度に加熱して、o-クロロフェノール中で測定される極限粘度[η]が0.5～1.4dl/gの範囲にあるポリエステル(b)を製造する固相重縮合工程と、(D-1)前記ポリエステル(b)を室温～150℃の水に、1分～20時間浸漬させてポリエステル(c)を製造する水処理工程、または(D-2)前記ポリエステル(b)を室温～230℃の水蒸気に、1分～20時間接触させてポリエステル(c)を製造する水蒸気処理工程と、(E)前記ポリエステル(c)を乾燥する乾燥工程と、(F)前記乾燥工程を経たポリエステル(c)を不活性ガス雰囲気中で溶融して射出成形する成形工程とを含み得られる成形物のホルムアルデヒド含有率は1.5ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率は10.0ppm以下である。

crystallization temperature on heating (Tcl), at same time 1 to 30 min to the temperature under melting point may do preparatory crystallization process (B) which is maintained.

[0008] With this invention, content of isophthalic acid in aforementioned dicarboxylic acid the content of 0 to 10 mole% and naphthalenedicarboxylic acid being 0 to 10 mole%, content of the diethylene glycol in aforementioned dihydroxy compound content of 0 to 10 mole% and cyclohexane dimethanol 0 to 10 mole%, it is desirable densely.

[0009] When with manufacturing method of this invention, disk of thickness 4 mm and the diameter 100 mm, 200 forming with set temperature 290 °C and mold temperature 10 °C, quantity of the mold fouling is 50 μg or less usually.

[0010] Polyester molded article which relates to this invention intrinsic viscosity [η] which is measured in the o-chlorophenol is a range of 0.5 to 1.4 dl/g, formaldehyde content is 1.5 ppm or less, acetaldehyde content is 10.0 ppm or less, densely it has made feature.

[0011] Polyester molded article of this invention, is bottle forming preform and bottle etc, it is desirable densely.

[0012]

[Concrete description of invention] You explain concretely below, concerning manufacturing method and polyester molded article of the polyester molded article which relates to this invention.

[0013] As for manufacturing method of polyester molded article which relates to this invention, dicarboxylic acid which includes (A) terephthalic acid or ester derivative and dihydroxy compound which includes the ethylene glycol or liquid phase condensation polymerization doing ester derivative, under existing of condensation catalyst, the liquid phase condensation polymerization step which produces polyester (a). Heating (C) aforementioned polyester (a), to temperature of melting point or lower, the solid phase condensation polymerization step which produces polyester (b) where intrinsic viscosity [η] which is measured in the o-chlorophenol is a range of 0.5 to 1.4 dl/g. In water of room temperature to 150 °C, 1 min to 20 hour soaking (D-1) aforementioned polyester (b), water treatment step which produces polyester (c). Or (D-2) aforementioned polyester (b) 1 min to 20 hour contacting water vapor of the room temperature to 230 °C, steam treatment step which produces polyester (c). Melting polyester (c) which passes drying process and (F) aforementioned drying process which dry (E) aforementioned polyester (c) in inert gas atmosphere, as for the formaldehyde content of molded article

【0014】本発明では、液相重縮合工程（A）で得られたポリエステル（a）は、固相重合に先立って、該ポリエステル（a）を昇温結晶化温度（ $T_{c1}$ ）以上で、かつ融点未満の温度に1～30分間保つ予備結晶化工程（B）を行ってもよい。

【0015】以下、各工程について詳細に説明する。

#### （A）液相重縮合工程

本発明では、まず液相重縮合工程において、テレフタル酸を含むジカルボン酸またはそのエステル誘導体（たとえば低級アルキルエステル、フェニルエステルなど）と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体（たとえばモノカルボン酸エステルエチレンオキサイドなど）とのエステル化合物を、重縮合触媒の存在下で加熱溶解して液相重縮合させてポリエステル（a）を製造する。

【0016】本発明では、テレフタル酸とエチレングリコールとを用いてホモポリエチレンテレフタレートを製造してもよく、またテレフタル酸およびテレフタル酸以外のジカルボン酸を含有するジカルボン酸と、エチレングリコールおよびエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物を含有するジヒドロキシ化合物とを用いて共重合ポリエステルを製造することもできる。

【0017】共重合ポリエステルの製造の際に用いられるテレフタル酸以外のジカルボン酸としては、具体的に、フタル酸（オルトフタル酸）、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸（とくに、ナフタレン2,6-ジカルボン酸）、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸およびこれらのエステル誘導体などが挙げられる。これらは2種以上組合わせて用いてもよい。これらの中ではイソフタル酸またはナフタレンジカルボン酸を用いることが好ましい。

【0018】またエチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物としては、具体的には、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなど

which includes molding step which injection molding is done and is acquired with 1.5 ppm or less, as for acetaldehyde content it is a 10.0 ppm or less.

[0014] With this invention, as for polyester (a) which is acquired with liquid phase condensation polymerization step (A), preceding solid phase polymerization, said polyester (a) above crystallization temperature on heating ( $T_{c1}$ ), at same time the 1 to 30 min it is possible to temperature under melting point to do preparatory crystallization process (B) which is maintained.

[0015] You explain in detail below, concerning each step.

#### (A) Liquid phase condensation polymerization step

With this invention, dicarboxylic acid which includes terephthalic acid first in liquid phase condensation polymerization step, or ester derivative (Such as for example lower alkyl ester and phenyl ester) with, dihydroxy compound which includes ethyleneglycol or ester derivative (Such as for example mono carboxylic acid ester ethylene oxide) with heating and melting doing esterified compound, under existing of condensation catalyst, the liquid phase condensation polymerization doing, it produces polyester (a).

[0016] It is possible also to produce copolyester making use of dicarboxylic acid which with this invention, is possible to produce homo polyethylene terephthalate making use of the terephthalic acid and ethyleneglycol, in addition dicarboxylic acid other than terephthalic acid and terephthalic acid contains and dihydroxy compound which contains dihydroxy compound other than ethyleneglycol and ethyleneglycol.

[0017] When producing copolyester, concretely, phthalic acid (orthophthalic acid), isophthalic acid and the naphthalenedicarboxylic acid (Especially, naphthalene 2,6-dicarboxylic acid), you can list biphenyl dicarboxylic acid, diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid, the azelaic acid, decanedicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid and these ester derivative etc as dicarboxylic acid other than terephthalic acid which is used. 2 kinds or more combining, it is possible to use these. Among these isophthalic acid or naphthalenedicarboxylic acid is used, it is desirable densely.

[0018] In addition concretely, you can list diethylene glycol, trimethylene glycol (propylene glycol), tetramethylene glycol, the neopentyl glycol, hexamethylene glycol, dodecamethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, the polyethylene glycol or other aliphatic glycol, cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol, bisphenols, hydroquinone, 2,2-bis(4-hydroxyethoxy



の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール類、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物類およびこれらのエステル誘導体などが挙げられる。これらは2種以上組合わせて用いてもよい。これらの中ではジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノールを用いることが好ましい。

【0019】前記テレフタル酸以外のジカルボン酸は、ジカルボン酸を100モル%として0～10モル%、好ましくは0～5モル%、より好ましくは0～3モル%の割合で用いられることが望ましく、エチレングリコール以外のジヒドロキシ化合物は、ジヒドロキシ化合物を100モル%として0～10モル%、好ましくは0～5モル%、より好ましくは0～3モル%の割合で用いられることが望ましい。

【0020】また本発明では、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能化合物から誘導される構成単位を少量たとえば2モル%以下の量で用いてもよい。

【0021】液相重縮合工程においては、上記のようなジカルボン酸またはそのエステル誘導体（以下、単に「ジカルボン酸」ということがある）と、ジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体（以下、単に「ジヒドロキシ化合物」ということがある）とを重縮合させてポリエステルを製造するが、この液相重縮合工程では、通常まずジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とをエステル化反応させ〔エステル化反応工程（A-1）〕、次いで液相重縮合反応〔重縮合反応工程（A-2）〕させる。

【0022】具体的には、まずジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とを含むスラリーを調製する。このようなスラリーには、ジカルボン酸1モルに対して1.02～2.0モル、好ましくは1.03～1.5モルのジヒドロキシ化合物が含まれる。

【0023】このスラリーは、エステル化反応工程（A-1）に連続的に供給される。エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した装置を用いてジヒドロキシ化合物が還流する条件下で、反応によって生成した水あるいはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施される。

【0024】エステル化反応工程（A-1）は通常多段で実施され、第1段目のエステル化反応は、通常、反応温度240～270℃、好ましくは245～265℃、圧力0.2～3 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは0.5～2 kg

phenyl) propane or other aromatic dihydroxy compounds and these ester derivative etc as dihydroxy compound other than ethyleneglycol. 2 kinds or more combining, it is possible to use these. Among these diethylene glycol and cyclohexane dimethanol are used, it is desirable densely.

[0019] As for dicarboxylic acid other than aforementioned terephthalic acid, it is used at ratio of 0 to 10 mole%, preferably 0 to 5 mole% and more preferably 0 to 3 mole%, with dicarboxylic acid as the 100 mole% it is desirable densely, dihydroxy compound other than ethyleneglycol, is used at ratio of 0 to 10 mole%, preferably 0 to 5 mole% and more preferably 0 to 3 mole% with dihydroxy compound as the 100 mole%, it is desirable densely.

[0020] In addition with this invention, it is possible to use constituting unit which is induced from trimesic acid, pyromellitic acid, trimethylol ethane, trimethylolpropane, trimethylol methane and the pentaerythritol or other polyfunctional compound at quantity of trace for example 2 mole % or less.

[0021] Regarding liquid phase condensation polymerization step, as description above dicarboxylic acid or ester derivative (Below, "dicarboxylic acid" with you say simply, densely is.) with, dihydroxy compound or condensation polymerization doing ester derivative (Below, "dihydroxy compound" with you say simply, densely is.), it produces the polyester, but with this liquid phase condensation polymerization step, usually first esterification reaction doing the dicarboxylic acid and dihydroxy compound (esterification reaction step (A-1)), liquid phase condensation polymerization (condensation polymerization step (A-2)) it does next.

[0022] Concretely, slurry which first includes dicarboxylic acid and dihydroxy compound is manufactured. dihydroxy compound of 1.02 to 2.0 mole and preferably 1.03 to 1.5 mole is included in this kind of slurry, vis-a-vis dicarboxylic acid 1 mole.

[0023] This slurry is supplied to continuous to esterification reaction step (A-1). esterification reaction is executed while dihydroxy compound under condition which reflux is done, with rectification column removing water or alcohol which is formed with reaction in outside the system, making use of equipment which connects the esterification reactor of at least two to linear array.

[0024] Esterification reaction step (A-1) is executed usually with multistage, esterification reaction of first step, the, is usually done under condition of reaction temperature 240 to 270 °C, preferably 245 to 265 °C, the pressure 0.2 to 3 kg/cm<sup>2</sup> G and



／ $\text{cm}^2\text{G}$  の条件下で行われ、また最終段目のエステル化反応は、通常、反応温度  $250 \sim 280^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $255 \sim 275^\circ\text{C}$ 、圧力  $0 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは  $0 \sim 1.3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  の条件下で行われる。

【0025】エステル化反応工程 (A-1) を3段階以上で実施する場合には、第2段階目から最終段の1段階前までを、上記第1段階目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件下で行う。たとえばエステル化反応工程を3段階で実施する場合には、第2段階目のエステル化反応は、通常、反応温度  $245 \sim 275^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $250 \sim 270^\circ\text{C}$ 、圧力  $0 \sim 2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは  $0.2 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  の条件下で行われる。

【0026】これらの各段におけるエステル化反応の反応率は、特に制限されないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0027】これらのエステル化工程 (A-1) によりジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とのエステル化物（低次縮合物）が得られ、この低次縮合物の数平均分子量は、通常、500～5000である。

【0028】このようなエステル化反応は、ジカルボン酸およびジヒドロキシ化合物以外の添加物を添加せずに実施することも可能であり、また後述する重縮合触媒の共存下に実施することも可能であるが、さらにトリメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの第4級アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施することができる。これらの塩基性化合物は、エステル化反応器のすべてに添加してもよいし、第1段階目あるいは第2段階目以降の特定の反応器に添加してもよい。

【0029】このようにして得られたエステル化物は、液相重縮合反応器に連続的に供給される。液相重縮合反応器では、重縮合触媒の存在下に減圧下で、得られるポリエステルの融点以上の温度に加熱し、この際生成するグリコールを系外に留去させながら重縮合させる。

【0030】本発明では、重縮合反応工程 (A-2) を、1段階で行っても複数段階に分けて行ってもよい。重縮合

preferably  $0.5$  to  $2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ , in addition esterification reaction of last step, the, is usually done under condition of reaction temperature  $250$  to  $280^\circ\text{C}$ , preferably  $255$  to  $275^\circ\text{C}$ , the pressure  $0$  to  $1.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  and preferably  $0$  to  $1.3 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ .

[0025] When esterification reaction step (A-1) is executed with 3 steps or more, from second step to before the single stage of final step, it does reaction condition of above-mentioned first step and under condition between reaction condition of last step. When for example esterification reaction step is executed with 3 stages, esterification reaction of second step, the, is usually done under condition of reaction temperature  $245$  to  $275^\circ\text{C}$ , preferably  $250$  to  $270^\circ\text{C}$ , the pressure  $0$  to  $2 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  and preferably  $0.2$  to  $1.5 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ .

[0026] Reaction ratio of esterification reaction in these each steps is not restricted especially. extent of rise of esterification reaction ratio in each step is distributed in the smooth densely to be desirable, furthermore regarding esterification reaction product of the last step usually it reaches to 90% or higher and preferably 93% or higher, it is desirable densely.

[0027] Esterified product (lower condensate) of dicarboxylic acid and dihydroxy compound is acquired by these esterification step (A-1), then number average molecular weight of this lower condensate, usually, is 500 to 5000.

[0028] As for this kind of esterification reaction, without adding additive other than the dicarboxylic acid or dihydroxy compound also being possible to execute, also that it executes under coexisting of condensation catalyst which in addition it mentions later it is possible, but, furthermore trimethyl amine, tri-n-butylamine, the benzyl dimethyl amine or other tertiary amine, tetraethyl ammonium hydroxide, tetra-n-butyl ammonium hydroxide, trimethyl benzyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium, lithium carbonate, sodium carbonate, the potassium carbonate and sodium acetate or other basic compound trace addition doing it can execute. esterification reactor it is possible to add these basic compound entirely and, it is possible to add to specific reactor after first step or second step.

[0029] Esterified compound which it acquires in this way is supplied to continuous to the liquid phase polycondensation reactor. While with liquid phase polycondensation reactor, heating to temperature of melting point or higher of polyester which under vacuum, is acquired under existing of the condensation catalyst, in this case removing glycol which is formed in outside the system, the condensation polymerization it does.

[0030] With this invention, even when doing condensation polymerization step (A-2), with single step, dividing into multiple

反応工程が複数段階で行われる場合には、第１段目の重縮合反応は、通常、反応温度 $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $260\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $500\sim 20\text{ Torr}$ 、好ましくは $200\sim 30\text{ Torr}$ の条件下で行われ、また最終段の重縮合反応は、通常反応温度 $265\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $270\sim 295^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $10\sim 0.1\text{ Torr}$ 、好ましくは $5\sim 0.1\text{ Torr}$ 、特に好ましくは $2\sim 0.1\text{ Torr}$ の条件下で行われる。

【００３１】重縮合反応工程が３段階以上で実施される場合には、第２段目から最終段目の１段階までの重縮合反応は、上記１段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件下で行われる。たとえば重縮合反応工程が３段階で実施される場合には、第２段目の重縮合反応は、通常、反応温度 $260\sim 295^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $270\sim 285^{\circ}\text{C}$ で、圧力 $50\sim 2\text{ Torr}$ 、好ましくは $40\sim 5\text{ Torr}$ の条件下で行われる。

【００３２】本発明では、上記のような（Ａ）液相重縮合工程において、 $25^{\circ}\text{C}$ の $o$ -クロロフェノール中で測定される極限粘度が、 $0.8\sim 1.5\text{ dl/g}$ 、好ましくは $0.8\sim 1.2\text{ dl/g}$ であるポリエステル（ａ）を製造する。なおこれらの液相重縮合反応工程の最終段目を除く各段階において到達される極限粘度は特に制限されないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましい。

【００３３】なお本明細書において、極限粘度 $[\eta]$ は、ポリエステル $1.2\text{ g}$ を $o$ -クロロフェノール $15\text{ ml}$ 中に加熱溶解した後、冷却して $25^{\circ}\text{C}$ で測定された溶液粘度から算出される。

【００３４】上記のような液相重縮合反応は、重縮合触媒の存在下に行われる。重縮合触媒としては、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ $n$ -ブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン触媒またはチタニウムテトラブトキシドなどのチタン触媒を用いることができる。

【００３５】これらの重縮合触媒のうち二酸化ゲルマニウム化合物を用いると、色相および透明性に優れたポリエステルが得られるので好ましい。重縮合触媒は、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物との合計重量に対して、重縮合触媒中の金属重量換算で、 $0.0005\sim 0.2$ 重量％、好ましくは $0.001\sim 0.05$ 重量％の割合で用いられることが望ましい。

【００３６】重縮合反応は、安定剤の共存下を実施され

steps, it is possible to do. When condensation polymerization step is done with multiple steps, condensation polymerization of first step, the, is usually done under condition of reaction temperature  $250$  to  $290^{\circ}\text{C}$ , preferably  $260$  to  $280^{\circ}\text{C}$ , the pressure  $500$  to  $20\text{ Torr}$  and preferably  $200$  to  $30\text{ Torr}$ , in addition condensation polymerization of final step, is usually done under condition of reaction temperature  $265$  to  $300^{\circ}\text{C}$ , preferably  $270$  to  $295^{\circ}\text{C}$ , pressure  $10$  to  $0.1\text{ Torr}$ , the preferably  $5$  to  $0.1\text{ Torr}$  and particularly preferably  $2$  to  $0.1\text{ Torr}$ .

[0031] Condensation polymerization step being 3 steps or more, when it is executed, from second step the condensation polymerization to before single stage of last step is done reaction condition of the above-mentioned first step and under condition between reaction condition of the last step. for example condensation polymerization step being 3 stages, when it is executed, condensation polymerization of the second step, with reaction temperature  $260$  to  $295^{\circ}\text{C}$  and preferably  $270$  to  $285^{\circ}\text{C}$ , is usually done under the condition of pressure  $50$  to  $2\text{ Torr}$  and preferably  $40$  to  $5\text{ Torr}$ .

[0032] With this invention, intrinsic viscosity which is measured in  $o$ -chlorophenol of  $25^{\circ}\text{C}$  as description above in (A) liquid phase condensation polymerization step, produces polyester (a) which is  $0.8$  to  $1.5\text{ dl/g}$  and a preferably  $0.8$  to  $1.2\text{ dl/g}$ . Furthermore, intrinsic viscosity which arrives in each step which excludes last step of these liquid phase condensation polymerization step especially is not restricted. extent of rise of intrinsic viscosity in each step is distributed in the smooth densely is desirable.

[0033] Furthermore intrinsic viscosity  $[\eta]$ , thermal decomposition after doing, cooling polyester  $1.2\text{ g}$  in  $o$ -chlorophenol  $15\text{ ml}$ , is calculated from solution viscosity which was measured with  $25^{\circ}\text{C}$  in this specification.

[0034] As description above liquid phase condensation polymerization is done under existing of condensation catalyst. As condensation catalyst, germanium dioxide, germanium tetraethoxide, germanium tetra  $n$ -butoxide or other germanium compound, antimony trioxide or other antimony catalyst or titanium tetra butoxide or other titanium catalyst can be used.

[0035] When inside germanium dioxide compound of these condensation catalyst is used, because polyester which is superior in hue and transparency is acquired it is desirable. condensation catalyst, with metal weight conversion in condensation catalyst, is used at ratio of  $0.0005$  to  $0.2\text{ wt\%}$  and preferably  $0.001$  to  $0.05\text{ wt\%}$  vis-a-vis total weight of dicarboxylic acid and dihydroxy compound, it is desirable densely.

[0036] As for condensation polymerization, is executed under c

ることが好ましい。安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ $n$ -ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアッシドホスフェート、イソプロピルアッシドホスフェート、ブチルアッシドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が用いられる。

【0037】上記のような安定剤は、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物との合計重量に対して、安定剤中のリン原子重量換算で、0.001～0.1重量%、好ましくは0.002～0.02重量%の割合で用いられることが望ましい。

【0038】これらの重縮合触媒および安定剤は、前記のようなエステル化工程（A-1）において供給することもできるし、重縮合反応工程（A-2）の第1段目の反応器に供給することもできる。

【0039】このようにして、最終液相重縮合反応器から得られたポリエステル（a）は、通常、溶融押出成形法によって粒状（チップ状）に成形される。

#### （B）予備結晶化工程

本発明では、必要に応じてこのようにして得られたポリエステル（a）に予備結晶化を行ってもよい。

【0040】この予備結晶化工程は、ポリエステル（a）を、乾燥状態で昇温結晶化温度（ $T_{c1}$ ）～融点未満の温度、好ましくは $T_{c1}$ より10℃高くかつ融点より40℃以上低い温度下に、1～30分間、好ましくは5～20分間保つことによって行われる。

【0041】たとえばポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合には、具体的に、160～200℃、好ましくは165～190℃の温度に1～30分間加熱する。

【0042】この予備結晶化工程は、空気中あるいは不活性ガス雰囲気で行われるが、不活性ガス雰囲気で行われることが好ましく、酸素濃度が20ppm以下の不活性ガス雰囲気で行われることがより好ましい。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガスなどが挙げられる。

【0043】予備結晶化されたポリエステル（a）は、

coexisting of stabilizer densely is desirable. As stabilizer, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tri- $n$ -butyl phosphate, trioctyl phosphate, triphenyl phosphate, the tricresyl phosphate or other phosphate ester, triphenyl phosphite, tris dodecyl phosphite, tris nonyl phenyl phosphite or other phosphite ester, methyl acid phosphate, isopropyl acid phosphate, the butyl acid phosphate, dibutyl phosphate, mono butyl phosphate, dioctyl phosphate or other acidic phosphate ester and phosphoric acid and polyphosphoric acid or other phosphorus compound are used.

[0037] As description above stabilizer, with phosphorus atom weight conversion in stabilizer, is used at ratio of 0.001 to 0.1 weight% and preferably 0.002 to 0.02 wt% vis-a-vis total weight of dicarboxylic acid and dihydroxy compound, it is desirable densely.

[0038] These condensation catalyst and stabilizer, and, it can also be possible also supply to the reactor of first step of condensation polymerization step (A-2) to supply aforementioned way in esterification step (A-1).

[0039] This way, polyester (a) which is acquired from final liquid phase polycondensation reactor, usually, with melt extrusion molding method forms in particulate (chip).

#### (B) Preparatory crystallization process

With this invention, it is possible to polyester (a) which it acquires in this way of according to need to do preparatory crystallization.

[0040] This preparatory crystallization process, with dry state temperature under crystallization temperature on heating ( $T_{c1}$ ) to melting point, 10℃ to be higher than preferably  $T_{c1}$  and under temperature which 40℃ or higher is lower than melting point, 1 to 30 min and preferably 5 to 20 min is done polyester (a), by fact that it maintains.

[0041] When for example polyester is polyethylene terephthalate, concretely, 1 to 30 min it heats in the temperature of 160 to 200℃ and preferably 165 to 190℃.

[0042] This preparatory crystallization process is done in air or in inert gas atmosphere, but it is done in the inert gas atmosphere; it is desirable densely, oxygen concentration is done in inert gas atmosphere of the 20 ppm or less, it is more desirable densely. As inert gas, you can list nitrogen gas, argon gas and carbon dioxide gas etc.

[0043] As for polyester (a) which preparatory crystallization is

結晶化度が20～50%であることが望ましい。予備結晶化工程では、いわゆるポリエステル（a）の固相重縮合反応は進行せず、予備結晶化されたポリエステル（a）の極限粘度は、液相重縮合工程（A）で得られたポリエステル（a）の極限粘度とほぼ同じであり、予備結晶化されたポリエステル（a）の極限粘度と、予備結晶化前のポリエステル（a）の極限粘度との差は、通常0.06 dl/g以下である。

#### 【0044】（C）固相重縮合工程

本発明では、前記のようにして得られたポリエステル（a）、または予備結晶化されたポリエステル（a）を固相重縮合する。

【0045】固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、重縮合温度が通常190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が通常、1 kg/cm<sup>2</sup>G～10 Torr、好ましくは常圧～100 Torrの条件下で行われる。固相重縮合工程は、空気中あるいは前記と同様の不活性ガス雰囲気中で行われるが、不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましく、酸素濃度が50 ppm以下、好ましくは20 ppm以下の不活性ガス雰囲気中で行われることがより好ましい。

【0046】このようにして得られたポリエステル（b）の極限粘度は、通常0.5～1.4 dl/g、好ましくは0.7～1.3 dl/gであることが望ましい。また、このポリエステル（b）の密度は、通常1.37 g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは1.38 g/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは1.39 g/cm<sup>3</sup>以上であることが望ましい。

【0047】本発明では、上記のようにして固相重縮合して得られたポリエステル（b）を水処理または水蒸気処理する。

#### （D-1）水処理工程

ポリエステル（b）の水処理は、ポリエステル（b）と水とを接触させることにより行われる。ここで用いられるポリエステル（b）は、粒状（ペレット状）であることが好ましい。

【0048】ポリエステル（b）と水との接触は、ポリエステル（b）を室温～150℃、好ましくは70～110℃の水に、1分～20時間、好ましくは5分～10時間浸漬することにより行われる。

done, degree of crystallization is 20 to 50 %, it is desirable densely. With preparatory crystallization process, it does not advance solid phase condensation polymerization of so-called polyester, as for the intrinsic viscosity of polyester (a) which preparatory crystallization is done, being almost same as the intrinsic viscosity of polyester (a) which is acquired with liquid phase condensation polymerization step (A), as for difference of intrinsic viscosity of polyester (a) which preparatory crystallization is done and the intrinsic viscosity of polyester (a) before preparatory crystallization, it is a 0.06 dl/g or less usually.

#### [0044] (C) Solid phase condensation polymerization step

With this invention, polyester (a) or preparatory crystallization in which it acquires the aforementioned way polyester (a) which is done solid phase condensation polymerization is done.

[0045] Solid phase condensation polymerization step consists of single stage at least, condensation polymerization temperature usually with the 190 to 230 °C and preferably 195 to 225 °C, pressure, is usually done under condition of the 1 kg/cm<sup>2</sup>G to 10 Torr and preferably ambient pressure to 100 Torr. solid phase condensation polymerization step is done in inert gas atmosphere which is similar to in or description above air, but it is done in inert gas atmosphere, it is desirable densely, the oxygen concentration is done in inert gas atmosphere of 50 ppm or less and preferably 20 ppm or less, it is more desirable densely.

[0046] This requiring intrinsic viscosity of polyester (b) which it acquires, is the 0.5 to 1.4 dl/g and preferably 0.7 to 1.3 dl/g usually, it is desirable densely. In addition, density of this polyester (b), usually 1.37 g/cm<sup>3</sup> or greater and the preferably 1.38 g/cm<sup>3</sup> or greater, furthermore is preferably 1.39 g/cm<sup>3</sup> or greater, it is desirable densely.

[0047] With this invention, solid phase condensation polymerization doing as description above, water treatment or the steam treatment it does polyester (b) which it acquires.

#### (D-1) Water treatment step

Water treatment of polyester (b) is done polyester (b) and water by contacting polyester (b) which is used here is particulate (pellet), it is desirable densely.

[0048] Contact with polyester (b) and water, in water of room temperature to 150 °C and the preferably 70 to 110 °C, is done polyester (b) 1 min to 20 hour and preferably 5 min to 10 hours by soaking.

【0049】より具体的には、50～150℃の水に1分～10時間、好ましくは70～110℃の水に3分～5時間、好ましくは70～110℃の水に3分～5時間浸漬することにより行われる。

【0050】このような水処理工程を行うと、射出成形時の金型汚れが極めて少なくなる。これはポリエステル（b）と水とを接触させることにより、ポリエステル中に含まれる重縮合用触媒が失活するため、成形時の加熱により分解反応あるいはエステル交換反応がほとんど進行せず、このため生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なくなり金型汚れの量が少なくなるものと考えられる。

#### 【0051】（D-2）水蒸気処理工程

ポリエステル（b）の水蒸気処理は、ポリエステル（b）と水蒸気とを接触させることにより行われる。ここで用いられるポリエステル（b）は、粒状（ペレット状）であることが好ましい。

【0052】ポリエステル（b）と水蒸気との接触は、ポリエステル（b）を室温～230℃、好ましくは70～150℃、より好ましくは90～140℃の水蒸気に、1分～20時間、好ましくは5分～10時間接触させることにより行われる。

【0053】より具体的には、50～230℃の水蒸気に1分～10時間、好ましくは70～150℃の水蒸気に3分～5時間、好ましくは90～140℃の水蒸気に3分～5時間接触させることにより行われる。

【0054】このような水蒸気処理工程を行うと、射出成形時の金型汚れが極めて少なくなる。これはポリエステル（b）と水蒸気とを接触させることにより、ポリエステル中に含まれる重縮合用触媒が失活するため、成形時の加熱により分解反応あるいはエステル交換反応がほとんど進行せず、このため生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なくなり金型汚れの量が少なくなるものと考えられる。

#### 【0055】（E）乾燥工程

本発明では、上記のようにして水処理または水蒸気処理して得られたポリエステル（c）を乾燥する。

【0056】乾燥工程では、ポリエステル（c）を、120～180℃、好ましくは140～170℃の温度で、2～24時間、好ましくは2～12時間、より好ましくは2～6時間加熱する。ポリエステル（c）の乾燥は、空気中あるいは前記と同様の不活性ガス雰囲気中で行

[0049] More concretely, it is done in water of 50 to 150 °C in water of the 1 min to 10 hours and preferably 70 to 110 °C 3 min to 5 hours by soaking in water of 3 min to 5 hours and preferably 70 to 110 °C.

[0050] When this kind of water treatment step is done, mold fouling at time of injection molding quite decreases. As for this polyester (b) and water in order catalyst for condensation polymerization which is included in polyester by contacting, inactivation to do, the hydrolysis reaction or transesterification for most part does not advance due to heating when forming, because of this quantity of cyclic trimer or other oligomers which is formed decreases and is thought thing where quantity of the mold fouling decreases.

#### [0051] (D-2) Steam treatment step

Steam treatment of polyester (b) is done polyester (b) and steam by contacting polyester (b) which is used here is particulate (pellet), it is desirable densely.

[0052] Contact with polyester (b) and steam, in steam of room temperature to 230 °C, the preferably 70 to 150 °C and more preferably 90 to 140 °C, is done polyester (b) 1 min to 20 hour and preferably 5 min to 10 hours by contacting.

[0053] More concretely, it is done in steam of 50 to 230 °C in steam of the 1 min to 10 hours and preferably 70 to 150 °C by 3 min to 5 hours contacting in steam of the 3 min to 5 hours and preferably 90 to 140 °C.

[0054] When this kind of steam treatment step is done, mold fouling at time of injection molding quite decreases. As for this polyester (b) and water vapor in order catalyst for condensation polymerization which is included in polyester by contacting, inactivation to do, the hydrolysis reaction or transesterification for most part does not advance due to heating when forming, because of this quantity of cyclic trimer or other oligomers which is formed decreases and is thought thing where quantity of the mold fouling decreases.

#### [0055] (E) Drying process

With this invention, water treatment or steam treatment doing as description above, it dries polyester (c) which it acquires.

[0056] With drying process, polyester (c) is heated, with temperature of 120 to 180 °C and the preferably 140 to 170 °C, 2 to 24 hours, preferably 2 to 12 hours and more preferably 2 to 6 hours. Drying polyester (c) is done in inert gas atmosphere which is similar to in description above air, but it is done in

われるが、不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましく、酸素濃度が20ppm以下の不活性ガス雰囲気中で行われることがより好ましい。

【0057】この(E)乾燥工程においてポリエステル(1)の重合反応が進行することはほとんどなく、乾燥工程を経て得られるポリエステル(1)の極限粘度は、固相重合工程で得られたポリエステル(1)の極限粘度とほぼ同じである。

#### 【0058】(F)成形工程

乾燥工程を経たポリエステル(1)は、射出成形法により各種成形物に成形される。

【0059】射出成形は、通常、ホッパー内に收容された粒状のポリエステルを、供給口から加熱シリンダの一端に供給して、加熱シリンダ内で熔融し、前記供給口とは反対側に設けられたノズルより熔融したポリエステルを金型内に射出することにより成形物を成形する。

【0060】本発明では、加熱シリンダ内でのポリエステルの熔融を不活性ガス雰囲気中で行う。不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガスなどが挙げられ、窒素ガスが特に好ましい。また、不活性ガス中の酸素濃度は、1%以下、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下であることが望ましい。

【0061】本発明では、前記ホッパー内にも不活性ガス雰囲気中であることが好ましく、不活性ガス中の酸素濃度は、1%以下、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下であることが好ましい。

【0062】上記のような製造方法により得られたポリエステル成形物は、ホルムアルデヒド含有率が、1.5ppm以下、好ましくは1.3ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率が10.0ppm以下、好ましくは7.5ppm以下、より好ましくは6.0ppm以下である。

【0063】また、本発明の製造方法によると、射出成形時の射出成形金型の金型汚れの量が極めて少ない。たとえば、水処理工程を経たポリエステル(1)を、160℃の空気にて3時間乾燥した後、射出成形機(名機製作所製M100)を用いて、設定温度290℃、金型温度10℃で、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形したときの金型汚れの量は、通常50μg以下、好ましくは30μg以下である。このとき計量9秒、射出3秒となるように設定し、成形機内の熔融樹脂の滞留時間を60秒とする。また、ホッパーは

inert gas atmosphere, it is desirable densely, oxygen concentration is done in inert gas atmosphere of 20 ppm or less, it is more desirable densely.

[0057] Intrinsic viscosity of polyester (1) where there are not times when condensation polymerization of the polyester advances in this (E) drying process for most part, passes by drying process and is acquired is almost same as intrinsic viscosity of polyester (1) which is acquired with solid phase condensation polymerization step.

#### [0058] (F) Molding step

Polyester (1) which passes drying process forms in various molded article by injection molding method.

[0059] Injection molding, from supply port supplying polyester of granular which the usually, is accommodated inside hopper, to one end of the heating cylinder, melts inside heating cylinder, aforementioned supply port molded article forms from nozzle which is provided in opposing side the melted polyester by injection doing inside mold.

[0060] With this invention, it melts polyester inside heating cylinder in the inert gas atmosphere. As inert gas, you can list nitrogen gas, argon gas and carbon dioxide gas etc, the nitrogen gas especially is desirable. In addition, oxygen concentration in inert gas, is 1% or lower, preferably 0.1% or lower and the more preferably 0.01% or lower, it is desirable densely.

[0061] With this invention, also inside of aforementioned hopper is the inert gas atmosphere, it is desirable densely, oxygen concentration in inert gas, is 1% or lower, the preferably 0.1% or lower and more preferably 0.01% or lower, it is desirable densely.

[0062] As for polyester molded article which is acquired as description above with the manufacturing method, formaldehyde content, with 1.5 ppm or less and preferably 1.3 ppm or less, acetaldehyde content is the 10.0 ppm or less, preferably 7.5 ppm or less and more preferably 6.0 ppm or less.

[0063] In addition, quantity of mold fouling of injection molding mold at time of the injection molding quite is small with manufacturing method of this invention. When with set temperature 290 °C and mold temperature 10 °C, disk of thickness 5 mm, diameter 120 mm and weight 74g 200 forming polyester (1) which passes for example water treatment step, the 3 hours after drying, making use of injection molding machine (Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make M100) with air of the 160 °C, quantity of mold fouling, is 50 g or less and preferably 30 g or less usually. In order this

窒素雰囲気下とする。

【0064】この円盤形成に用いられる移動側金型のキャビティー面の概略図を図1に示し、円盤成形後の移動側金型のキャビティー面の概略斜視図を図2(A)に示し、円盤成形後の固定側金型のキャビティー面の概略斜視図を図2(B)に示す。

【0065】図1および図2(A)に示すように前記円盤を成形するための移動側金型10は、オリゴマーを採取し易いように、キャビティー部1の周囲に深さ2mmの渦巻き状の溝部3が形成されており、溝部3の端部はキャビティー部1と繋がっている。このように溝部3が形成された移動側金型10を用いて円盤を形成すると、図2(B)に示すようにオリゴマー7は、主として固定側金型11の溝部3に対向する面に付着するためオリゴマーが採取し易くなる。なお、図中2はイジェクタである。

【0066】本発明では、金型汚れの量は、下記のようにして求める。すなわち、成形後ジメチルホルムアミドを染み込ませた晒にて金型に付着したオリゴマーを採取し、得られたオリゴマーの総重量を金型汚れの量とする。

【0067】本発明の製造方法は、種々の成形体を製造することができる。たとえば、ボトルなどの中空成形体を成形するには、まず乾燥工程を経たポリエステル(c)を射出成形機などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形する。この中空成形体用プリフォームのホルムアルデヒド含有率は、通常1.5ppm以下、好ましくは1.3ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率は、通常10.0ppm以下、好ましくは7.5ppm以下、より好ましくは6.0ppm以下である。次に、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形して中空成形体を成形する。この中空成形体のホルムアルデヒド含有率は、通常1.5ppm以下、好ましくは1.3ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率は、通常10.0ppm以下、好ましくは7.5ppm以下、より好ましくは6.0ppm以下である。

【0068】本発明の方法により製造された中空成形体用プリフォームは、該中空成形体用プリフォームを形成するポリエステル中のホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有率が極めて低いため、飲料充填用容器形成用プリフォーム材料として好適に用いられる。本発明の方法により製造された中空成形体は、該中空成形体を形成するポリエステル中のホルムアルデヒド含有率

time to become weighing 9 second and injection 3 second, it sets, designates residence time of molten resin inside molding machine as 60 second. In addition, hopper makes under nitrogen atmosphere.

[0064] Conceptual diagram of cavity aspect of portable side mold which is used for this disk shape forming is shown in Figure 1, outline oblique view of cavity aspect of portable side mold after disk forming is shown in the Figure 2 (A), outline oblique view of cavity aspect of stationary side mold after disk forming is shown in Figure 2 (B).

[0065] As shown in Figure 1 and Figure 2 (A), aforementioned disk as for portable side mold 10 in order to form, in order to be easy to recover, groove 3 of coil of depth 2 mm is formed oligomer in periphery of the cavity section 1, end of groove 3 has been connected the cavity section 1. This way when disk is formed making use of portable side mold 10 where groove 3 was formed, as shown in Figure 2 (B), as for the oligomer 7, in order to deposit on surface which opposes to groove 3 of stationary side mold 11 mainly oligomer is likely to recover. Furthermore, in the diagram 2 is ejector.

[0066] With this invention, it seeks quantity of mold fouling, as description below. After namely, forming oligomer which with Sarashi which makes the dimethylformamide soak deposits in mold it recovers, it designates the total weight of oligomer which is acquired as quantity of mold fouling.

[0067] Manufacturing method of this invention can produce various molded article. for example bottle or other hollow molded article it forms, supplying polyester (c) which first passes drying process to injection molding machine or other molding machine, preform for hollow molded article it forms. As for formaldehyde content of preform for this hollow molded article, it is a 10.0 ppm or less, a preferably 7.5 ppm or less and a more preferably 6.0 ppm usually with 1.5 ppm or less and preferably 1.3 ppm or less, as for the acetaldehyde content, usually. Next, it inserts this preform in mold of specified shape and drawing blow molding does and hollow molded article forms. As for formaldehyde content of this hollow molded article, it is a 10.0 ppm or less, a preferably 7.5 ppm or less and a more preferably 6.0 ppm or less usually with 1.5 ppm or less and preferably 1.3 ppm or less, as for acetaldehyde content, the usually.

[0068] Preform for hollow molded article which is produced by method of this invention because formaldehyde content and acetaldehyde content in polyester which forms preform for the said hollow molded article quite are low, is used for ideal as container forming preform material for beverage filling. As for hollow molded article which is produced by method of this invention, the formaldehyde content and acetaldehyde content



およびアセトアルデヒド含有率が極めて少なく、内容物の味覚を変化させることが低いため、飲料充填用容器（PETボトル）として好適に用いられる。

【0069】本発明のポリエステル成形物は、テレフタル酸を含むジカルボン酸またはそのエステル誘導体と、エチレングリコールを含むジヒドロキシ化合物またはそのエステル誘導体とを、重縮合触媒の存在下に液相重縮合させ、次に、不活性ガス雰囲気中で予備結晶化した後、不活性ガス雰囲気下で融点以下の温度に加熱して固相重縮合し、次に室温～150℃の水に、1分～20時間浸漬させた後乾燥し、次に不活性ガス雰囲気中で溶融し射出成形をして得られ、かつo-クロロフェノール中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.5～1.4 dl/gの範囲にあるポリエステルからなる成形物であって、ホルムアルデヒド含有率は、通常1.5 ppm以下、好ましくは1.3 ppm以下であり、アセトアルデヒド含有率は、10.0 ppm以下、好ましくは7.5 ppm以下、より好ましくは6.0 ppm以下である。

【0070】従来のポリエステル成形物のホルムアルデヒド含有率は、通常2～10 ppm程度、アセトアルデヒド含有率は、通常8～50 ppm程度であり、前記のようなホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有率が極めて低いポリエステル成形物は、現在まで知られていない。

【0071】このような本発明のポリエステル成形物は、特に食品包装用などの用途に好適に用いられる。

【0072】

【発明の効果】本発明に係るポリエステル成形物の製造方法は、ホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有率が極めて低いポリエステル成形物が得られる。また、本発明の方法は、射出成形金型の金型汚れが少ないので、成形体の口部ひけを防止することができる。また、射出金型汚れを頻繁に除去する必要がないため、成形体の生産性が高い。

【0073】本発明のポリエステル成形物は、ホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有率が極めて低いのでボトル形成用プリフォーム、ボトルなどに好適に用いられる。

【0074】

in polyester which forms said hollow molded article quite a little, are used for ideal because it changes densely it is low, with the flavor of contents as container (PET bottle) for beverage filling.

[0069] As for polyester molded article of this invention, dicarboxylic acid which includes terephthalic acid or ester derivative, dihydroxy compound which includes ethyleneglycol or ester derivative, Under existing of condensation catalyst liquid phase condensation polymerization doing. To next, preparatory crystallization it did with inert gas atmosphere rear, Heating to temperature of melting point or lower under inert gas atmosphere, with molded article which consists of polyester where intrinsic viscosity  $[\eta]$  where solid phase condensation polymerization it does, next in water of room temperature to 150 °C, after 1 min to 20 hour soaking dries, next melts with inert gas atmosphere and does injection molding and is acquired, at same time is measured in o-chlorophenol is a range of 0.5 to 1.4 dl/g, as for formaldehyde content, the with 1.5 ppm or less and preferably 1.3 ppm or less, as for acetaldehyde content, it is a 10.0 ppm or less, a preferably 7.5 ppm or less and a more preferably 6.0 ppm or less usually.

[0070] As for formaldehyde content of conventional polyester molded article, usually as for 2 to 10 ppm extent and the acetaldehyde content, usually with 8 to 50 ppm extent, aforementioned way as for polyester molded article where formaldehyde content and acetaldehyde content quite are low, to presently it is not known.

[0071] Polyester molded article of this kind of this invention is used for ideal for especially food packaging or other application.

[0072]

[Effects of the Invention] As for manufacturing method of polyester molded article which relates to this invention, polyester molded article where formaldehyde content and acetaldehyde content quite are low is acquired. In addition, because as for method of this invention, mold fouling of the injection molding mold is little, opening sink mark of molded article can be prevented. In addition, because it is not necessary to remove injection mold fouling in the frequent, productivity of molded article is high.

[0073] Because as for polyester molded article of this invention, formaldehyde content and acetaldehyde content quite are low, it is used for ideal for bottle forming preform and bottle etc.

[0074]

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0075】なお、ホルムアルデヒド含有率の測定および成形物の透明性の評価は、下記のようにして行った。

【ホルムアルデヒド含有率およびアセトアルデヒド含有率の測定】ポリエステル成形物から試験片を約2g採取し、SPEX社製冷凍粉碎機にて冷凍粉碎する。得られたポリエステル粉末1gをバイアル瓶に入れ、蒸留水2mlを加え、水とポリエステル粉末とをよく混ぜる。キャップをした後バイアル瓶を120℃で1時間加熱する。加熱後氷水中にて冷却し、水溶液を別のバイアル瓶に移し、0.25% 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン 6N塩酸溶液 0.2mlとヘキサン1mlを加え、密栓する。攪拌し誘導体化反応後、ヘキサン相をガスクロマトグラフ測定した。

【0076】【透明性の評価】成形物（円盤）の透明性は、目視により判断した。なお、評価基準は下記の通りである。

【0077】○：曇りは無く透明であった。

×：曇りが見られた。

【0078】

【実施例1】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、次に160℃の空気にて3時間乾燥した後、射出成形機（名機製作所（株）製M-100A）を用いて、表中に示した条件下、設定温度290℃、金型温度10℃で、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。このとき計量9秒、射出3秒となるように設定し、成形機内の溶融樹脂の滞留時間を60秒とした。

【0079】得られた成形物（円盤）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量、透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0080】

【実施例2～6】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様にして、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained concretely below, on basis of the Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

[0075] Furthermore, it measured formaldehyde content and it appraised transparency of the molded article, as description below.

From [Measurement of formaldehyde content and acetaldehyde content] polyester molded article test piece approximately 2g it recovers, freeze grinding does with SPEX supplied freezer mill. polyester powder 1g which is acquired is inserted in vial, the water and polyester powder are mixed well including distilled water 2 ml. After closing cap, vial 1 hour is heated with 120 °C. After heating it cools in ice water, moves aqueous solution to another vial, the plugging it does including 0.25 % 2, 4- di nitrophenyl hydrazone 6N hydrochloric acid solution 0.2 ml and hexane 1 ml. It agitated and after derivatizing reaction, gas chromatograph measured hexane phase.

[0076] [Appraisal of transparency] It judged transparency of molded article (disk), with visual. Furthermore, evaluation standard is below-mentioned sort.

[0077] .circ.: There was not a haze and it was a transparent.

X: You could see haze.

[0078]

[Working Example 1] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in in the table, under condition which is shown in in the table next 3 hours after drying, making use of the injection molding machine (Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) Ltd. make M-100A) with air of 160 °C, with set temperature 290 °C and mold temperature 10 °C, the disk of thickness 5 mm, diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed. In order this time to become weighing 9 second and injection 3 second, it set, designated residence time of molten resin inside molding machine as 60 second.

[0079] Intrinsic viscosity of molded article (disk) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde, transparency, and mold fouling quantity are shown in Table 2.

[0080]

[Working Examples 2 ~ 6] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in in the table, disk of thickness 5 mm, the diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to Working Example 1.

【0081】得られた成形物（円盤）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量、透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0082】

【実施例7】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、射出成形機（名機製作所（株）製M-100A）を用いて、表中に示した条件下、設定温度290℃、金型温度10℃で、口部外形28mmφ、胴部肉厚4mm、重量50gのプリフォームを成形した。

【0083】得られた成形物（プリフォーム）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量を表2に示す。また、下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様にして、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

【0084】得られた成形物（円盤）の透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0085】

【実施例8】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、射出成形機（名機製作所（株）製M-100A）を用いて、表中に示した条件下、設定温度290℃、金型温度10℃で、口部外形28mmφ、胴部肉厚4mm、重量50gのプリフォームを成形した。次に、該プリフォームを赤外線ヒータでプリフォーム胴部中央部の表面温度が90～100℃となるように加熱して、CORPOPLAST社製LB-01成形機で金型内にてブロー圧力30kg/cm<sup>2</sup>で延伸ブローして内容積が1500ccのボトルを成形した。

【0086】得られた成形物（ボトル）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量を表2に示す。また、下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様にして、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

【0087】得られた成形物（円盤）の透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

[0081] Intrinsic viscosity of molded article (disk) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde, transparency, and mold fouling quantity are shown in Table 2.

[0082]

[Working Example 7] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in in the table, under condition which is shown in in the table making use of injection molding machine (Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) Ltd. make M-100A), with set temperature 290 °C and the mold temperature 10 °C, preform of opening external shape 28 mm diameter, trunk part thickness 4 mm and weight 50g it formed.

[0083] Intrinsic viscosity of molded article (preform) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde is shown in Table 2. In addition, it administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in below-mentioned Table 1 is shown in in the table, disk of the thickness 5 mm, diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to the Working Example 1.

[0084] Transparency, and mold fouling quantity of molded article (disk) which it acquires are shown in Table 2.

[0085]

[Working Example 8] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in in the table, under condition which is shown in in the table making use of injection molding machine (Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) Ltd. make M-100A), with set temperature 290 °C and the mold temperature 10 °C, preform of opening external shape 28 mm diameter, trunk part thickness 4 mm and weight 50g it formed. Next, in order for surface temperature of preform trunk part center to become 90 to 100 °C with the infrared heater, heating, with Corpoplast supplied LB-01 molding machine inside mold drawing blowing doing the said preform with blowing pressure 30 kg/cm<sup>2</sup>, internal volume formed bottle of 1500 cc.

[0086] Intrinsic viscosity of molded article (bottle) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde is shown in Table 2. In addition, it administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in below-mentioned Table 1 is shown in in the table, disk of the thickness 5 mm, diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to the Working Example 1.

[0087] Transparency, and mold fouling quantity of molded article (disk) which it acquires are shown in Table 2.

【0088】

【実施例9】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様にして、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

【0089】得られた成形物（円盤）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量、透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0090】

【比較例1、2】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様にして、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

【0091】得られた成形物（円盤）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量、透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0092】

【比較例3】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例7と同様にして、口部外形28mmφ、胴部肉厚4mm、重量50gのプリフォームを成形した。

【0093】得られた成形物（プリフォーム）の極限粘度、アセトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量を表2に示す。また、下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様にして、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

【0094】得られた成形物（円盤）の透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0095】

【比較例4】下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例8と同様にして、口部外形28mmφ、胴部肉厚4mm、重量50gのプリフォームを成形し、次いで、実施例8と同様にして内容積が1500ccのボトルを成形した。

【0096】得られた成形物（ボトル）の極限粘度、ア

[0088]

[Working Example 9] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in the table, disk of thickness 5 mm, the diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to Working Example 1.

[0089] Intrinsic viscosity of molded article (disk) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde, transparency, and mold fouling quantity are shown in Table 2.

[0090]

[Comparative Example 1, 2] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in the table, disk of thickness 5 mm, the diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to Working Example 1.

[0091] Intrinsic viscosity of molded article (disk) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde, transparency, and mold fouling quantity are shown in Table 2.

[0092]

[Comparative Example 3] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in the table, preform of opening external shape 28 mm diameter, the trunk part thickness 4 mm and weight 50g it formed to similar to Working Example 7.

[0093] Intrinsic viscosity of molded article (preform) which it acquires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde is shown in Table 2. In addition, it administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in below-mentioned Table 1 is shown in the table, disk of the thickness 5 mm, diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to the Working Example 1.

[0094] Transparency, and mold fouling quantity of molded article (disk) which it acquires are shown in Table 2.

[0095]

[Comparative Example 4] It administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in the below-mentioned Table 1 is shown in the table, to similar to Working Example 8, the preform of opening external shape 28 mm diameter, trunk part thickness 4 mm and weight 50g it formed, internal volume the bottle of 1500 cc formed next, to similar to Working Example 8.

[0096] Intrinsic viscosity of molded article (bottle) which it ac

セトアルデヒド量、ホルムアルデヒド量を表2に示す。  
また、下記表1に示した飽和ポリエステル樹脂に表中に示した処理を施し、実施例1と同様に、厚さ5mm、直径120mm、重量74gの円盤を200枚成形した。

【0097】得られた成形物（円盤）の透明性、および金型汚れ量を表2に示す。

【0098】

【表1】

quires, acetaldehyde quantity, the amount of formaldehyde is shown in Table 2. In addition, it administered treatment which in saturated polyester resin which is shown in below-mentioned Table 1 is shown in the table, disk of the thickness 5 mm, diameter 120 mm and weight 74g 200 it formed to similar to the Working Example 1.

[0097] Transparency, and mold fouling quantity of molded article (disk) which it acquires are shown in Table 2.

[0098]

[Table 1]

表 1

|      | 飽和ポリエステル樹脂              |                                   |                       |                      |                      | 処理法<br>*4 | 乾燥法<br>*5 | シリンダー<br>及び<br>ホッパー<br>*6 |
|------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------|-----------|---------------------------|
|      | ナフテン酸<br>TA/IA<br>(wt%) | ポリエステル化合物<br>EG/DEG/CHDM<br>(wt%) | 極限粘度<br>[η]<br>(dl/g) | AA*2<br>含有率<br>(ppm) | FA*3<br>含有率<br>(ppm) |           |           |                           |
| 実施例1 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 窒素 (5)    | 窒素 (5)                    |
| 実施例2 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (5)                    |
| 実施例3 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水蒸気       | 窒素 (7)    | 窒素 (5)                    |
| 実施例4 | 100/0                   | 95.7/ 2.3/2                       | 0.70                  | 0.9                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (2)                    |
| 実施例5 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.79                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (6)                    |
| 実施例6 | 98/2                    | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (5)                    |
| 実施例7 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (5)                    |
| 実施例8 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (6)                    |
| 実施例9 | 98/2 *1                 | 97.7/ 2.3/0                       | 0.69                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 窒素 (5)                    |
| 比較例1 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 空気                        |
| 比較例2 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | なし        | 空気        | 窒素 (5)                    |
| 比較例3 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 空気                        |
| 比較例4 | 100/0                   | 97.7/ 2.3/0                       | 0.70                  | 0.8                  | 0.1                  | 水         | 空気        | 空気                        |

\*1: ナフタレンジカルボン酸      \*2: アセトアルデヒド      \*3: ホルムアルデヒド

\*4: 水…水処理（93℃の水に4時間浸漬）、水蒸気…水蒸気処理（120℃の水蒸気に3時間接触）

\*5: 窒素…160℃の窒素にて4時間乾燥（括弧内は酸素濃度(ppm)）、空気…160℃の空気にて4時間乾燥

\*6: 窒素…窒素にてシールした（括弧内は酸素濃度(ppm)）、空気…空気乾燥にてシールした。

【0099】

[0099]

【表 2】

[Table 2]

表 2

|       | 成形物 (円盤)                     |                      |                       |     | 金型汚れ<br>量<br>( $\mu$ g) |
|-------|------------------------------|----------------------|-----------------------|-----|-------------------------|
|       | 極限粘度<br>[ $\eta$ ]<br>(dl/g) | アセトン<br>含有率<br>(ppm) | メタノール<br>含有率<br>(ppm) | 透明性 |                         |
| 実施例 1 | 0.68                         | 5                    | 0.6                   | ○   | 11                      |
| 実施例 2 | 0.67                         | 6                    | 1.1                   | ○   | 20                      |
| 実施例 3 | 0.68                         | 5                    | 0.6                   | ○   | 14                      |
| 実施例 4 | 0.68                         | 6                    | 1.0                   | ○   | 23                      |
| 実施例 5 | 0.74                         | 5                    | 1.1                   | ○   | 22                      |
| 実施例 6 | 0.68                         | 5                    | 0.9                   | ○   | 25                      |
| 実施例 7 | 0.68*P                       | 5 *P                 | 1.1*P                 | ○   | 20                      |
| 実施例 8 | 0.68*B                       | 6 *B                 | 1.0*B                 | ○   | 19                      |
| 実施例 9 | 0.67                         | 5                    | 0.9                   | ○   | 15                      |
| 比較例 1 | 0.67                         | 13                   | 2.6                   | ○   | 62                      |
| 比較例 2 | 0.67                         | 18                   | 1.6                   | ○   | 105                     |
| 比較例 3 | 0.68*P                       | 12 *P                | 2.4*P                 | ○   | 68                      |
| 比較例 4 | 0.68*B                       | 13 *B                | 2.5*B                 | ○   | 71                      |

\*P: 成形物…プリフォーム

\*B: 成形物…ボトル

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明で円盤の成形に用いられる移動側金型のキャビティー面の概略図である。

【図 2】(A) は円盤成形後の移動側金型のキャビティー一面の概略斜視図であり、(B) は円盤成形後の固定側金型のキャビティー面の概略斜視図である。

## 【符号の説明】

10 … 移動側金型  
11 … 固定側金型  
1 … キャビティー  
2 … イジェクタ  
3 … 溝部  
5 … ゴムパッキン

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a conceptual diagram of cavity aspect of portable side mold which is used for formation of disk with this invention.

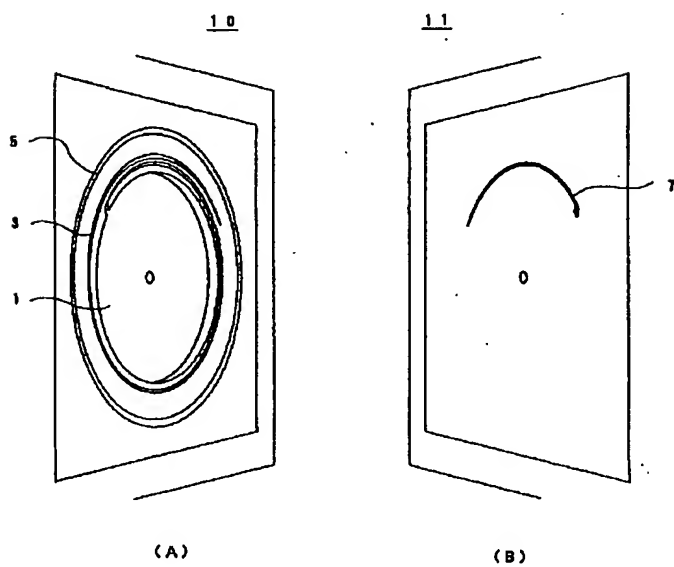
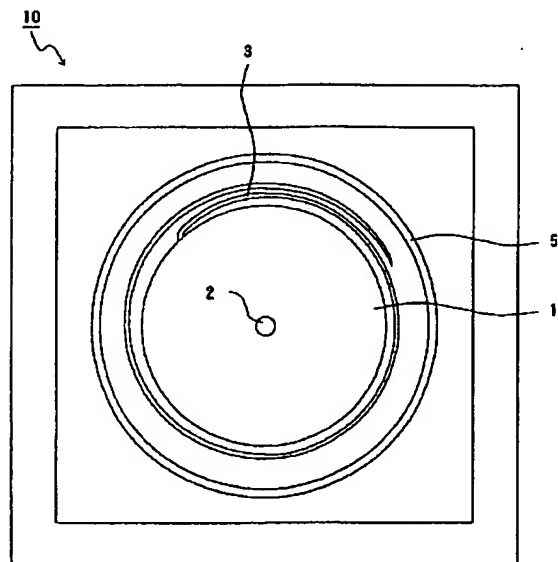
[Figure 2] As for (A) with outline oblique view of cavity aspect of portable side mold after disk forming, as for (B) it is a outline oblique view of cavity aspect of stationary side mold after disk forming.

## [Explanation of Reference Signs in Drawings]

10 … portable side mold  
11 … stationary side mold  
1 … cavity  
2 … ejector  
3 … groove  
5 … rubber packing

【図 1】

[Figure 1]



【図 2】

[Figure 2]